

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

Numéro de publication:

0 442 775 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(49)

Date de publication de fascicule du brevet: **26.04.95**

(51)

Int. Cl.⁶: **C23G 1/08**

(21)

Numéro de dépôt: **91400252.2**

(22)

Date de dépôt: **01.02.91**

(54)

Procédé de décapage de matériaux en acier, notamment en acier inoxydable.

(30)

Priorité: **08.02.90 FR 9001481**

(43)

Date de publication de la demande:
21.08.91 Bulletin 91/34

(45)

Mention de la délivrance du brevet:
26.04.95 Bulletin 95/17

(84)

Etats contractants désignés:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(56)

Documents cités:
BE-A- 891 163
FR-A- 2 262 099
FR-A- 2 551 465
GB-A- 1 109 389
GB-A- 2 000 196**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 7, no.**
167 (C-177)[1312], 22 juillet 1983; & JP-A-58
073 778 (SUMITOMO KINZOKU KOGYO K.K.)
04-05-1983**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 7, no.**
167 (C-177)[1312], 22 juillet 1983; & JP-A-58
073 779 (SUMITOMO KINZOKU KOGYO K.K.)
04-05-1983

(73)

Titulaire: **UGINE S.A.**
La Défense 9,
4 Place de la Pyramide
F-92800 Puteaux (FR)

(72)

Inventeur: **Henriet, Dominique**
6 Allée des Ecuyers
F-78240 Chambourcy (FR)
Inventeur: **Paul, Didier**
43 Rue de la Convention
F-71130 Gueugnon (FR)

(74)

Mandataire: **Le Guen, Gérard et al**
CABINET LAVOIX
2, place d'Estienne d'Orves
F-75441 Paris Cédex 09 (FR)**EP 0 442 775 B1**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

L'invention concerne un procédé de décapage de matériaux métalliques en acier inoxydable. Le procédé de décapage peut être mis en oeuvre sur des matériaux métalliques en acier inoxydable en milieu industriel, avant sortie d'usine, par exemple pour le décalaminage mais aussi par les non-professionnels de la métallurgie pour le nettoyage d'éléments en acier inoxydable.

Selon un procédé connu, pour des aciers inoxydables, l'opération de décapage consiste à plonger les matériaux dans des bains de décapage composés d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique dans une proportion de 6 à 16% de HNO_3 par litre et de 1 à 5% de HF par litre, la température d'utilisation des bains étant comprise dans un intervalle de 40 °C à 60 °C.

Toutefois, l'acide nitrique conduit au dégagement de vapeurs d'oxyde ou de dioxyde d'azote particulièrement toxiques, et au relargage de composés nitrés tels que nitrites et nitrates dans les effluents. Si la teneur limite maximale autorisée de nitrates est relativement élevée, celle relative aux nitrites est beaucoup plus faible car les nitrites conduisent à la formation de nitrosamines nocives.

FR-A-2 587 369 décrit en outre un procédé de décapage de matériaux en acier inoxydable dans lequel on utilise un bain de décapage composé d'acide fluorhydrique, de fer ferrique dissous, le solde étant de l'eau. Le bain est utilisé à une température comprise entre 15 et 70 °C. Pendant la ou les opérations de décapage, on maintient la teneur en fer ferrique du bain au moyen d'une injection d'air, ou bien par circulation à l'air libre.

Un tel procédé à base d'acide fluorhydrique a l'inconvénient que, l'acide fluorhydrique pouvant être dangereux à manipuler, il ne peut convenir pour toutes les opérations de nettoyage par pulvérisation ou aspersion d'éléments métalliques comme par exemple une cuve ou une citerne.

On connaît également du document JP-A-7547826 un procédé de décapage de matériaux métalliques en acier inoxydable consistant en l'utilisation de bain composé d'un mélange d'acides halogénés contenant dans une proportion déterminée de l'acide chlorhydrique.

Dans ce procédé de décapage, l'agent principal entrant dans la réaction chimique est l'acide chlorhydrique qui réagit avec le matériau à décapier pour donner un chlorure ferreux avec dégagement d'hydrogène suivant la réaction :



Un tel procédé utilisant l'action oxydante de l'acide chlorhydrique sur le métal à décapier conduit :

- à une grande consommation d'acide chlorhydrique, ce qui rend le procédé onéreux;
- à un fort dégagement d'hydrogène qui crée des risques d'explosion lors de l'utilisation du procédé en milieu fermé;
- à une fragilisation de l'acier traité par la diffusion intersticielle des atomes hydrogène dans le réseau cristallin de l'acier.

FR-A-2 551 465 décrit un procédé de décapage de l'acier inoxydable par un acide complexant Fe^{3+} qui peut être l'acide fluorhydrique ou un acide organique tel que l'acide tartrique ou oxalique, avec addition de peroxyde d'hydrogène pour oxyder le fer ferreux en fer ferrique. Le rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ n'est pas régulé.

GB-A-200 1976 décrit un procédé de décapage de l'acier par attaque acide avec une solution d'acide fluorhydrique et de sulfate ferrique, avec addition d'une combinaison de peroxyde d'hydrogène et d'acide sulfurique en fonction du potentiel d'oxydoréduction pour un contrôle de la qualité de décapage.

Le but de l'invention est de proposer un procédé non polluant qui soit utilisable dans l'industrie de la métallurgie aussi bien que par les non-professionnels de la métallurgie.

Les inventeurs de la présente invention ont découvert que le décapage de matériaux métalliques en acier, notamment en acier inoxydable pouvait être effectué sans qu'il soit nécessaire d'utiliser un acide corrosif oxydant tel que HF ou HCl, par oxydation par un mélange $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ dont on maintient le potentiel d'oxydo-réduction entre des valeurs déterminées, les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} étant maintenus en solution aqueuse par un acide organique ne présentant aucun danger pour l'homme lors de sa mise en oeuvre.

L'invention a pour objet un procédé de décapage de matériaux en acier inoxydable, caractérisé en ce que l'on traite les matériaux par une solution aqueuse dépourvue d'acide nitrique, fluorhydrique et chlorhydrique et contenant des ions ferreux et des ions ferriques ainsi qu'un acide organique choisi parmi l'acide formique, acétique, propionique, butanoïque, lactique, benzoïque, phtalique et naphtoïque en une quantité suffisante pour maintenir en solution les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} , les ions ferreux et ferriques étant présents dans la solution dans un rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ compris entre 10/90 et 40/60, et en ce que l'on maintient le rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ dans l'intervalle défini par addition de peroxyde d'hydrogène.

L'acide de la solution, par une réaction secondaire, lors du décapage, donnera soit des sels facilement recyclables en milieu industriel, soit des sels non toxiques de façon que le procédé soit utilisable de manière aisée et sans danger.

Avantageusement, le rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ est compris entre 10/90 et 40/60, de préférence entre 10/90 et 25/75, et encore mieux est d'environ 20/80.

Le rapport et donc la cinétique de réaction sont maintenues en régénérant l'ion Fe^{3+} par l'addition de peroxyde d'hydrogène.

Afin de générer du peroxyde d'hydrogène dans le bain de décapage, on introduit celui-ci dans le bain ou l'on ajoute un composé choisi parmi un peracide, un persel ou un peroxyde organique.

Le peracide est avantageusement choisi parmi les acides perborique, peracétique, percarbonique, perbenzoïque, persulfurique, perphosphorique, périodique et perphtalique.

Le persel est avantageusement choisi parmi le percarbonate de sodium et le perborate de magnésium et le peroxyde organique est de préférence le peroxyde d'urée.

La température de mise en oeuvre du procédé est avantageusement comprise entre 10 et 90 °C

L'invention a également pour objet un produit de décapage pour matériaux en acier inoxydable, caractérisé en ce qu'il comprend d'une part une solution dépourvue d'acide nitrique, fluorhydrique et chlorhydrique et contenant des ions ferreux et des ions ferriques, le rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ étant compris entre 10/90 et 40/60, ainsi qu'une quantité suffisante pour maintenir en solution les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} d'un acide organique choisi parmi l'acide formique, acétique, propionique, butanoïque, lactique, benzoïque, phtalique et naphtoïque, et d'autre part une source de peroxyde d'hydrogène destinée à être ajoutée à la solution pour maintenir le rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ dans l'intervalle défini.

L'acide organique et la source de peroxyde d'hydrogène sont tels que définis précédemment.

Le produit de décapage et nettoyage peut être transporté sans conditionnement particulier sur le lieu de son utilisation, et être utilisé sans précaution particulière en tous lieux, y compris pour le décapage de récipients fermés tels que les citernes, cuves fixes ou mobiles, ou containers.

Le procédé, selon l'invention, est utilisable pour le décapage de matériaux métalliques en acier inoxydable et notamment pour le décalaminage, le brillantage et le nettoyage desdits matériaux, le traitement pouvant être réalisé en bain, par aspersion ou pulvérisation.

L'intérêt des acides organiques est qu'ils se décomposent en CO_2 , H_2O et H_2 , résidus de décomposition qui ne nuisent pas au milieu écologique lorsqu'ils sont rejetés dans l'atmosphère, dans les effluents ou même en mer.

Un autre intérêt est que le milieu organique permet la formation d'un film passif réduisant la corrosion du métal.

En outre, la solution de décapage utilisée dans l'invention évite la redéposition de certains métaux, tels que Cu, Ni, Cr, Sn, Zn au cours du décapage, ceci grâce à la valeur élevée du potentiel d'oxydo-réduction de la solution.

Sur le plan industriel, la formation de l'ion Fe^{3+} est contrôlée par mesure du potentiel d'oxydo-réduction du bain de décapage. Le potentiel d'oxydo-réduction ou REDOX est la différence de potentiel mesurée entre une électrode non corrodable (par exemple en platine) et une électrode de référence (par exemple Hg/HgCl ou au calomel saturé), ces deux électrodes étant immergées dans la solution de décapage. La valeur mesurée permet, d'une part de caractériser le pouvoir oxydant du bain de décapage et d'autre part, de réajuster le bain par introduction de H_2O_2 ou du composé apte à fournir H_2O_2 .

Dans une forme de réalisation préférée du procédé de l'invention, la source de H_2O_2 introduite dans la solution de décapage de base peut être le peracide homologue de l'acide de la solution, ce qui a pour avantage de ne pas modifier la composition initiale de la solution. Par exemple, des couples acides organiques/peracides utilisables pour la mise en oeuvre du procédé peuvent être les suivants : acide acétique/acide peracétique, acide benzoïque/acide perbenzoïque, acide phtalique/acide perphtalique.

Une autre façon de ne pas modifier la composition de la solution de base est d'utiliser comme source d' H_2O_2 un agent d'oxydant organique tel que l'acide percarbonique ($\text{H}_4(\text{CO}_3)_2$, $3\text{H}_2\text{O}_2$) ou encore le peroxyde d'urée ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, H_2O_2) qui se décompose en CO_2 , H_2O et N_2 .

Un avantage important du procédé utilisant une solution d'acide organique est que l'on obtient directement de l'oxyde ferrique (Fe_2O_3), résidu utilisable dans le domaine de l'électrotechnique pour la préparation des ferrites.

Les avantages du procédé résident également dans le fait que l'oxydant est créé "in situ" sans addition de substances toxiques ou polluantes et sans que les effluents et solutions acides usagées soient un danger pour l'homme. Aussi le produit selon l'invention comprenant la solution acide et son oxydant liquide ou solide, peut être utilisé dans tous milieux, même en milieu confiné.

Le procédé de décapage selon l'invention cumule par conséquent les avantages suivants :

- il est non polluant et sans danger lors de son utilisation;
- il permet l'utilisation d'une solution acide sans modification chimique notable lors de sa mise en oeuvre; et
- il autorise la récupération et le recyclage des produits usés en milieu industriel.

Revendications

1. Procédé de décapage de matériaux en acier inoxydable, caractérisé en ce que l'on traite les matériaux par une solution aqueuse dépourvue d'acide nitrique, fluorhydrique et chlorhydrique et contenant des ions ferreux et des ions ferriques ainsi qu'un acide organique choisi parmi l'acide formique, acétique, propionique, butanoïque, lactique, benzoïque, phtalique et naphthoïque, en une quantité suffisante pour maintenir en solution les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} , les ions ferreux et ferriques étant présents dans la solution dans un rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ compris entre 10/90 et 40/60, et en ce que l'on maintient le rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ dans l'intervalle défini par addition de peroxyde d'hydrogène. 5 10 15
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ est maintenu entre 10/90 et 25/75. 20
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ est maintenu à 20/80. 25
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le peroxyde d'hydrogène est obtenu par addition, dans la solution de décapage, d'un peracide, d'un persel ou d'un peroxyde organique. 30
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le peracide est choisi parmi l'acide perborique, peracétique, percarbonique, perbenzoïque, persulfurique, perphosphorique, periodique et perphtalique. 35
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le peracide est le peracide homologue de l'acide organique ajouté dans la solution. 40
7. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le persel est choisi parmi le percarbonate de sodium et le perborate de magnésium. 45
8. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le peroxyde organique est le peroxyde d'urée. 50
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est réalisé à une température comprise entre 10 et 90 °C. 55
10. Produit de décapage pour matériaux en acier inoxydable, caractérisé en ce qu'il comprend d'une part une solution dépourvue d'acide nitrique, fluorhydrique et chlorhydrique et contenant des ions ferreux et des ions ferriques, le rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ étant compris entre 10/90 et 40/60 ainsi qu'une quantité suffisante pour maintenir en solution les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} d'un acide organique choisi parmi l'acide formique, acétique, propionique, butanoïque, lactique, benzoïque, phtalique et naphthoïque, et d'autre part une source de peroxyde d'hydrogène destinée à être ajoutée à la solution pour maintenir le rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ dans l'intervalle défini.
11. Produit de décapage selon la revendication 10, caractérisée en ce que la source de peroxyde d'hydrogène est choisie parmi un peracide, un persel et un peroxyde organique.
12. Produit de décapage selon la revendication 11, caractérisée en ce que la source de peroxyde d'hydrogène est choisie parmi l'acide perborique, peracétique, perbenzoïque, persulfurique, perphosphorique, periodique et perphtalique, le percarbonate de sodium et le perborate de magnésium et le peroxyde d'urée.

Claims

1. A process for pickling stainless steel materials, **characterised in that** the items are treated with an aqueous solution free from nitric, hydrofluoric and hydrochloric acid, and containing ferrous and ferric ions as well as an organic acid selected from amongst formic, acetic, propionic, butanoic, lactic, benzoic, phthalic and naphthoic acids, in a sufficient quantity to keep the Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in solution, the ferrous and ferric ions being present in the solution at an $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratio between 10/90 and 40/60, and the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratio is maintained in the defined range by the addition of hydrogen peroxide.
2. A process in accordance with claim 1, **characterised in that** the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratio is maintained between 10/90 and 25/75.
3. A process in accordance with claim 2, **characterised in that** the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratio is maintained at 20/80.
4. A process in accordance with claim 3, **characterised in that** the hydrogen peroxide is obtained by the addition of a peracid, a peracid salt or an organic peroxide to the pickling

solution.

5. A process in accordance with claim 4, **characterised in that** the peracid is selected from amongst perboric, peracetic, percarbonic, perbenzoic, persulphuric, perphosphoric, periodic and perphthalic acids. 5
6. A process in accordance with claim 5, **characterised in that** the peracid is the homologous peracid of the organic acid added to the solution. 10
7. A process in accordance with claim 4, **characterised in that** the peracid salt is selected from sodium percarbonate and magnesium perborate. 15
8. A process in accordance with claim 4, **characterised in that** the organic peroxide is urea peroxide. 20
9. A process in accordance with any one of the preceding claims, **characterised in that** it is carried out at a temperature between 10 and 90 °C. 25
10. A pickling product for stainless steel materials, **characterised in that** it comprises
 - a solution free from nitric, hydrofluoric and hydrochloric acid, and containing ferrous and ferric ions, the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratio being between 10/90 and 40/60, as well as a quantity of an organic acid selected from amongst formic, acetic, propionic, butanoic, lactic, benzoic, phthalic and naphthoic acids, sufficient to keep the Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in solution; and 30
 - a source of hydrogen peroxide, to be added to the solution to maintain the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratio within the defined range. 35
11. A pickling product in accordance with claim 10, **characterised in that** the source of hydrogen peroxide is selected from amongst a peracid, a peracid salt and an organic peroxide. 40
12. A pickling product on accordance with claim 11, **characterised in that** the source of hydrogen peroxide is selected from amongst perboric, peracetic perbenzoic, persulphuric, perphosphoric, periodic and perphthalic acids, sodium percarbonate, magnesium perborate and urea peroxide. 45

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beizen von Gegenständen aus rostfreiem Stahl, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gegenstände mit einer wässrigen Lösung behandelt, die frei von Salpetersäure, Flußsäure und Salzsäure ist und Eisen(II)-Ionen und Eisen(III)-Ionen sowie eine organische Säure, die ausgewählt ist aus Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Isobuttersäure, Milchsäure, Benzoesäure, Phtalsäure und Naphtoesäure, in einer ausreichenden Menge enthält, um die Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen in Lösung zu halten, wobei die Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen in der Lösung in einem Verhältnis $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ von 10/90 bis 40/60 vorliegen und daß man das Verhältnis $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ durch Beigabe von Wasserstoffperoxid in dem definierten Intervall hält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ zwischen 10/90 und 25/75 gehalten wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ auf 20/80 gehalten wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasserstoffperoxid durch Beigabe einer Persäure, eines Persalzes oder eines organischen Peroxids zu der Beizlösung erhalten wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Persäure ausgewählt ist aus Perborsäure, Peressigsäure, Perkohlensäure, Perbenzoesäure, Perschwefelsäure, Perphosphorsäure, Periodsäure und Perphthalsäure.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Persäure die homologe Persäure der der Lösung beigegebenen organischen Säure ist.
7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Persalz aus Natriumpercarbonat und Magnesiumperborat ausgewählt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Peroxid Wasserstoffperoxid ist.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es bei einer Temperatur von 10 bis 90 °C durchgeführt wird.

10. Beizprodukt für Gegenstände aus rostfreiem Stahl, dadurch gekennzeichnet, daß es folgendes umfaßt: einerseits eine Lösung, die frei von Salpetersäure, Flußsäure und Salzsäure ist und Eisen(II)-Ionen und Eisen(III)-Ionen enthält, wobei das Verhältnis von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 10/90 bis 40/60 beträgt, sowie eine organischen Säure, die ausgewählt ist aus Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Isobuttersäure, Milchsäure, Benzoesäure, Phtalsäure und Naphtoesäure, in einer ausreichenden Menge, um die Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen in Lösung zu halten, und andererseits eine Wasserstoffperoxidquelle, die dazu bestimmt ist, der Lösung beigegeben zu werden, um das Verhältnis $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ in dem definierten Intervall zu halten.
11. Beizprodukt nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserstoffperoxidquelle aus einer Persäure, einem Persalz und einem organischen Peroxid ausgewählt ist.
12. Beizprodukt nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserstoffperoxidquelle ausgewählt ist aus Perborsäure, Peressigsäure, Perbenzoesäure, Perschwefelsäure, Perphosphorsäure, Periodsäure, Perphtalsäure, Natriumpercarbonat, Magnesiumperborat und Harnstoffperoxid.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55